

standen sind. Obwohl ich bereits einige Salze der Säure (Ca, Ba, Pb-Salz) sowie ein in schönen rhombischen Tafeln krystallisirendes Reductionsproduct derselben analysirt habe, möchte ich doch vorläufig von der Aufstellung einer rationellen Formel absehen, bis weitere Daten vorliegen, die ich bald liefern zu können hoffe.

Organ. Laboratorium der Techn. Hochschule zu Berlin.

#### 482. J. Sutkowski: Zur Kenntniss der Chinonoxime.

(Eingegangen am 2. August.)

Liebermann und Ilinski<sup>1)</sup> beobachteten, dass in kalter rauchender Salzsäure gelöstes Thymochinonmonoxim (Nitrosothymol) allmählich einen gelblichen Niederschlag ausscheidet, dessen Menge im Laufe von 8 Tagen etwa zum Betrage des angewendeten Oxims anwächst, und der die Eigenthümlichkeit besitzt, beim Kochen mit Eisessig einen prachtvoll rothen Farbstoff zu entwickeln.

Die nähere Untersuchung hatte ergeben, dass der erwähnte aus der rauchenden Salzsäure ausgeschiedene Niederschlag aus zwei Substanzen besteht, welche sich durch kaltes Wasser von einander trennen lassen. Da keine derselben für sich mit Eisessig erhitzt eine Farbreaction zeigt, so war es klar, dass die letztere aus der gegenseitigen Einwirkung der beiden aus Thymochinonoxim mit rauchender Salzsäure entstehenden Verbindungen herrühren musste.

Mit Untersuchung dieser Verhältnisse von Hrn. Prof. Liebermann betraut, habe ich Folgendes festgestellt:

Das ursprüngliche Reactionsproduct des Thymochinonoxims mit Salzsäure wurde mit kaltem Wasser vollständig erschöpft. Der dabei bleibende wasserunlösliche Rückstand, aus Alkohol umkrystallisirt, erscheint in vollständig einheitlichen gelben Blättchen, welche auch in kaltem Ligroïn löslich sind und daraus in hübschen musivglänzenden, rhombischen Plättchen vom Schmelzpunkt 105°, welche sich als stickstofffrei erwiesen, anschiessen. Diese Substanz ist das früher bereits von Andresen<sup>2)</sup> beschriebene Dichlorthymochinon, mit dem es in allen Eigenschaften bis auf den von Andresen etwas zu niedrig (99°) gefundenen Schmelzpunkt übereinstimmt.

<sup>1)</sup> Privatmittheilung.

<sup>2)</sup> Journ. pr. Ch. [2] 23, 169.

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	für $C_6Cl_2 \cdot (C_6H_5)(C_3H_7)(O_2)$
Cl	30.80	30.62	30.47 pCt.

Der wasserlösliche Theil des ursprünglichen Reaktionsgemisches ist ein salzsaures Salz, welches aus der concentrirten wässrigen Lösung durch rauchende Salzsäure von Neuem in weissen, seidenglänzenden Nadeln gefällt wird. Es erwies sich als identisch mit dem gleichfalls durch Andresen bereits bekannten salzsauren Monochloramidothymol.

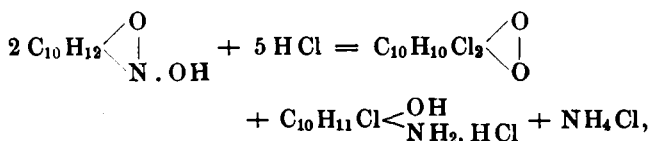
	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H(Cl)(C_6H_5)(C_3H_7)(NH_2)(OH) \cdot HCl$
Cl	29.42	30.08 pCt.

Die zugehörige Base wird durch Ammoniak in hübschen silberglänzenden Blättchen gefällt, welche bei  $102 - 103^\circ$  schmelzen.

	Gefunden	Berechnet
		für $C_6H(Cl)(C_6H_5)(C_3H_7)(NH_2)(OH)$
Cl	17.86	17.79 pCt.

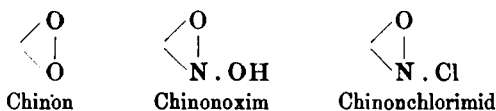
Die beiden vorstehenden Verbindungen bilden die einzigen Reaktionsproducte der rauchenden Salzsäure auf Nitrosothymol und entstehen stets in ungefähr molekularem Mengenverhältniss.

Die Reaction verläuft demnach nach der Gleichung:



mit der auch die erhaltenen Ausbeuten übereinstimmen.

Diese Reaction ist deshalb von Interesse, weil sie in Bezug auf die Auffassung der *p*-Nitrosophenole als Chinonoxime nicht allein zeigt, dass hier ein vollständiger Parallelismus der Reaction des Thymochinons und des Thymochinonoxims gegen rauchende Salzsäure stattfindet, sondern noch vielmehr, weil derselbe Parallelismus sich auch für Thymochinonchlorimid ergibt, für welches eben Andresen genau dieselben Spaltungsproducte erhielt. Dies beweist von Neuem die gegenseitige Relation von Chinon, Chinonoxim und Chinonchlorimid, welche sich in folgenden Theilformeln spiegelt:



und nach denen das Oxim einfach das zum Chinonchlorimid gehörige Hydroxyderivat ist.

Die analogen Reactionen sind übrigens beim Benzolchinon bereits länger durch die Arbeiten von C. Jäger<sup>1)</sup> über Nitrosophenol und R. Hirsch<sup>2)</sup> über Chinonchlorimid bekannt.

Erhitzt man nun ein Gemisch von Dichlorthymochinon und salzsaurem Chlor-*p*-amidothymol in Eisessig, so bildet sich alsbald der oben erwähnte schön rothe Farbstoff. Das Dichlorthymochinon wirkt dabei lediglich als Oxydationsmittel, indem es in Dichlorthymohydrochinon übergeht.

Dies berechtigte zu dem Schluss, dass derselbe Farbstoff sich bilden würde, wenn man salzsaures Chloramidothymol mit Chloranil in eisessigsaurer Lösung erhitzen würde. Der Versuch bestätigte dies und es war hierbei leicht, das aus dem Chloranil entstehende Reactionsproduct in Folge seiner Schwerlöslichkeit in Eisessig zu isoliren. Dasselbe krystallisirt in schönen langen, farblosen Nadeln, schmilzt bei 232<sup>0</sup> und erwies sich als Tetrachlorhydrochinon.

	Gefunden	Ber. für C <sub>8</sub> Cl <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub>
C	29.80	29.03 pCt.
H	1.09	0.81 »
Cl	57.13	57.26 »

Die analoge Oxydation zu einem schön rothen Farbstoffe zeigt auch das chlorfreie Amidothymol selbst, die Reaction scheint überhaupt eine allgemeinere der gechlorten Chinone gegen *p*-Amidophenole zu sein, wenigstens giebt salzsaures  $\alpha$ -Amido- $\alpha$ -naphthol mit Chloranil in Eisessig einen ganz ähnlichen, nur etwas bläulicheren Farbstoff.

Die Wirkung des Chloranils ist daher gegen derartige *p*-Amidophenole ganz verschieden von der des gewöhnlichen Chinons, da Letzteres nach Zincke und Hedebrand<sup>3)</sup> das Amidothymol glatt zu Thymochinon oxydiren soll.

Der leichteren Zugänglichkeit wegen wurde zunächst der aus *p*-Amidothymol mittelst Chloranil in eisessigsaurer Lösung entstehende Farbstoff untersucht. Derselbe ist in Wasser unlöslich, in Eisessig, Alkohol, Aether und Benzol löslich. Er besitzt saure Eigenschaften, da er sich in Ammoniak und Alkalien mit blauer Farbe löst. Essigsaures Blei giebt einen blauen Niederschlag. Der Farbstoff ist chlorfrei. Für die Bildung des Farbstoffes ist auffallend wenig Chloranil, etwa  $\frac{1}{3}$  vom Gewicht des angewendeten salzsauren Amidothymols, erforderlich, mehr Chloranil schädigt die Reaction.

Zur Reinigung des Farbstoffs wird die ursprüngliche eisessigsaurer Lösung des Farbstoffs von dem nach 24 Stunden ausgeschiedenen Tetrachlorhydrochinon abfiltrirt, das Filtrat vorsichtig auf dem Wasserbade zur Trockene gebracht, mit Benzol aufgenommen und filtrirt.

<sup>1)</sup> Diese Berichte VIII, 896.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XIII, 1907.

<sup>3)</sup> Ann. Chem. Pharm. 226, 74.

Die den Farbstoff enthaltende Benzollösung wird vorsichtig verdunstet, der Farbstoff in absolutem Alkohol aufgenommen und mit Wasser und Kochsalzlösung gefällt. Das Kochsalz lässt sich aus dem Farbstoff mit Wasser vollständig auswaschen.

Bei der Analyse wurden folgende Zahlen erhalten, welche zur Formel  $C_{30}H_{38}O_3N_2$  führen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{30}H_{38}N_2O_3$
	I.	II.	
C	75.82	75.77	75.99 pCt.
H	7.96	8.03	8.00 »
N	6.27	6.18	5.95 »

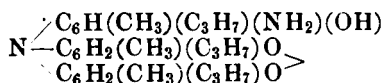
Analyse I und II rühren von Material aus verschiedenen Darstellungen her.

Die Bildung des Farbstoffes scheint daher nach folgender Gleichung zu verlaufen:

$$3 C_{10}H_{15}NO + 2 C_6Cl_4O_2 = 2 C_6Cl_4(OH)_2 + C_{30}H_{38}N_2O_3 + NH_3,$$

wonach er als ein Oxydationsproduct aus 3 Molekülen Amidothymol erscheint.

Eine Constitutionsformel für den Körper wage ich noch nicht aufzustellen, da ich brauchbare Derivate desselben bisher nicht zu erhalten vermochte, doch möchte ich erwähnen, dass folgende Formel wenigstens mit der Bildungsweise und der Zusammensetzung des Farbstoffs vereinbar ist:



Der Farbstoff, welcher aus Chloramidothymol und Chloranil (oder Dichlorthymochinon) entsteht, hat ganz ähnliche Eigenschaften wie der vorige, und wurde auch in gleicher Weise gereinigt. Er ist chlorhaltig und offenbar, in Folge des Zusammentretens dreier Moleküle Monochloramidothymols, das Trichlorsubstitutionsproduct des vorigen. Hiermit stimmt auch seine Analyse leidlich überein.

	Gefunden	Ber. für $C_{30}H_{35}Cl_3N_2O_3$
C	61.24	62.33 pCt.
H	6.14	6.06 »
N	4.32	4.84 »
Cl	17.46	18.44 »

Vielleicht stehen diese Farbstoffe mit den sogenannten Indophenolen in näherer Beziehung.

Organ. Laborat. d. techn. Hochschule zu Berlin.